

単分散性ポリ(*p*-メトキシスチレン)の合成およびその非摂動鎖長の測定

渥美みはる・佐藤真理・島 美喜子

(Received December 22, 1995)

I. 序 論

鎖状高分子のコンホメーションを反映する量としては、 Θ 状態における分子鎖の広がりを示す二乗平均鎖両端間距離 $\langle r_0^2 \rangle$ の値, あるいは構造単位に極性基をもつ高分子については二乗平均双極子モーメント $\langle \mu^2 \rangle$ の値が考えられる. “回転異性状態” (Rotational Isomeric State, RIS) モデルに基づく高分子のコンホメーションの統計的計算方法が Flory¹⁾ によって提案されて以来, 種々の高分子について $\langle r_0^2 \rangle$ や $\langle \mu^2 \rangle$ に対する計算結果が報告された²⁻⁵⁾. 従って, 現在は実験結果を計算結果と比較することにより, 高分子のコンホメーションに関する情報を得ることが可能になったが, このような目的のためには, 信頼性の高い $\langle r_0^2 \rangle$ あるいは $\langle \mu^2 \rangle$ の測定値を得ることが重要である.

非摂動鎖長 $\{\langle r_0^2 \rangle / M_w\}^{1/2}$ は, 直接的には Θ 溶媒中での光散乱や粘度の測定から求められるが, 適当な Θ 溶媒がない場合には, 良溶媒中で固有粘度 $[\eta]$ を測定し, $[\eta] = \alpha^3 [\eta]_\Theta$ の α に排除体積理論から導かれる式を適用して得られる関係式を用いることによって, 間接的に求めることもできる⁶⁻⁸⁾. 後者の方法では, 分子量を幅広く変えた分子量分布の狭い高分子試料を合成し, それらについて $[\eta]$ を測定することが望ましい.

ポリ(*p*-メトキシスチレン) (PMeOST) の粘度測定は, 古くは Pizzoli ら⁹⁾ によって報告されているが, 測定に用いられた試料はラジカル重合で合成したポリマーを分別したものであり, 良溶媒中 $[\eta]$ の測定値から $\{\langle r_0^2 \rangle / M_w\}^{1/2}$ を求めるのに $[\eta]$ および分子量の測定値は十分精度が高いとはいえない.

高分子の合成については, 近年, 重合技術の進歩により, 分子量および分子量分布を制御することが可能である^{10, 11)}. 我々は, *sec*-ブチルリチウム (*s*-BuLi) を開始剤としたリビングアニオン重合によって分子量分布の狭い, また, 所期の分子量をもつ PMeOST を合成することを試みた. PMeOST はポリスチレン (PSt) の *p*-位に極性基であるメトキシ基が結合した構造をもっており, その分子鎖のコンホメーションについては, $\langle r_0^2 \rangle$ および $\langle \mu^2 \rangle$ の両方からの検討が可能である.

我々は研究室ではこれまでにポリ(*p*-クロロスチレン), ポリ(*p*-ブロモスチレン)等, 主としてスチレンのpara位置に極性基をもつスチレン誘導体ポリマーについて, 双極子モーメントの測定から, 実験値と計算結果との比較検討を行ってきた¹²⁾. 本研究では, PMeOST について非摂動鎖長 $\{\langle r_0^2 \rangle / M_w\}^{1/2}$ の測定値を求め, 計算結果と比較検討することにより, そのコンホメーションに関する知見を得ることを目的とした.

II. 実 験

(1) 高分子試料の合成

高分子試料である PMeOSt は、高真空中において、s-BuLi を開始剤に用い、テトラヒドロフラン (THF) 中、 -40°C で *p*-メトキシスチレンを重合することによって合成した。重合操作は標準的な方法¹⁰⁾で行ったが、モノマーの精製については、以下の方法で行った。

p-メトキシスチレンモノマーは、市販 (Ardrich Chemical 社製) のものを水素化カルシウムで脱水、乾燥した後、さらに Fig. 1 に示した装置を用いて精製した。装置を脱気した後、ベンゾフェノンナトリウム錯体の THF 溶液を A に注いで THF を蒸留、除去する。次にモノマーを A に移して攪拌し、真空蒸留によってアンプル B に移し、a で熔封した。こうして精製したモノマーはナトリウムミラー存在下で攪拌し、再度真空蒸留することによって混入したベンゾフェンを除去した後、重合に用いた。

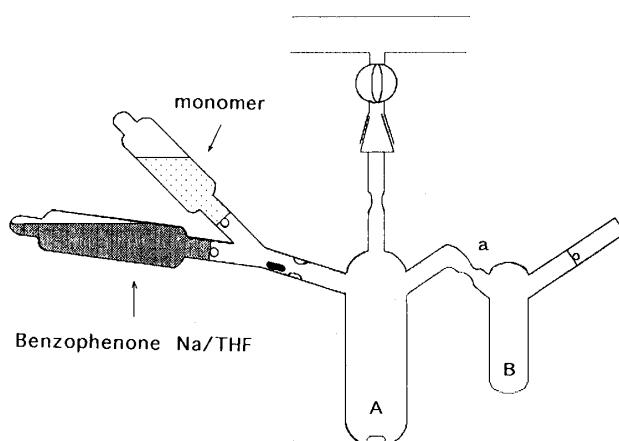


Fig. 1. Apparatus for purification of *p*-methoxystyrene monomer.

(2) 測定

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC): 合成した高分子試料の分子量分布を検討することを目的として測定した。使用した装置は、Waters 社製の GPC244 で、カラムの組合せとして、孔径が 10^6 , 10^4 , 10^5 , 10^3\AA の μ -Styragel をそれぞれ充填したカラム 4 本 (7 mm \times 30 mm) を接続して使用した。試料の検出には、示差屈折計を用いた。溶媒としてトルエンを使用し、流速 1 ml/min, 試料濃度 0.1 wt%, 試料溶液の注入量は、0.5 ml とした。

光散乱測定 (LS): 重量平均分子量 M_w は、光散乱測定によって求めた。大塚電子(株)製の DLS-700 により、He-Ne レーザー (波長 633 nm) を用いて、 20° から 150° までの散乱角度における散乱強度を測定した。溶媒はベンゼン、試料溶液の濃度は、0.1~0.4% (wt/wt) である。濃度 c (g/ml) の試料溶液の散乱角度 θ における還元散乱強度を R_θ とすると、次式が与えられる¹³⁾。

$$Kc/R_\theta = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 c + \dots \quad (1)$$

$$K = (2\pi^2/\lambda_0^4 N) n_0^2 (dn/dc)^2$$

$$P(\theta)^{-1} = 1 + \left(\frac{16}{3} \cdot \frac{\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^2} \right) \left(\frac{\langle r^2 \rangle_z}{6} \right) \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots$$

ただし $P(\theta)$ は散乱因子, A_2 は第二ビリアル係数, n_0 は溶媒の屈折率, λ_0 は入射光の真空中における波長, N はアボガドロ定数, (dn/dc) は試料溶液の屈折率濃度変化係数である. 従って, $(Kc/R_\theta)_{\theta=0} \sim c$ の関係を $c \rightarrow 0$ に外挿することによって切片から重量平均分子量 M_w を求めることができる.

なお, 屈折率濃度変化係数 dn/dc の測定は, 大塚電子(株)製の DRM1020 により, 波長, 633 nm の光を用いて行った.

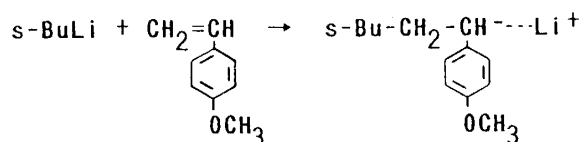
粘度: ポリマーのベンゼン溶液の粘度は Ubbelohde 型粘度計を用いて 25~50°C で測定した. 測定に用いた溶液の濃度は 0.15~0.5 g/dl の範囲である.

III. 結果と考察

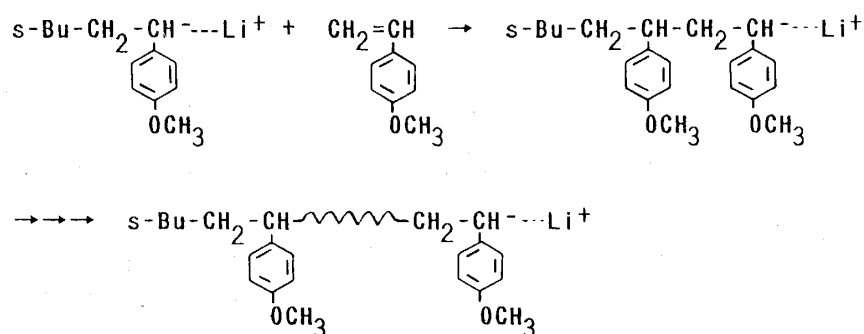
(1) 高分子試料のキャラクタリゼーション

s-Buli を開始剤に用いた *p*-メトキシスチレンのアニオン重合の開始および生長反応は次のように示される.

開始



生長



停止反応が起こらないので, 生長反応に比べて開始反応が十分に速ければ, 非常に分子量分布の狭い PMeOS_t を得ることが可能である. この場合, 重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比は, $M_w/M_n \approx 1$ となる. Fig. 2 に合成した高分子試料の GPC の測定結果を示したが, シャープなピークをもつ曲線が得られており, GPC から求めた M_w/M_n の値は

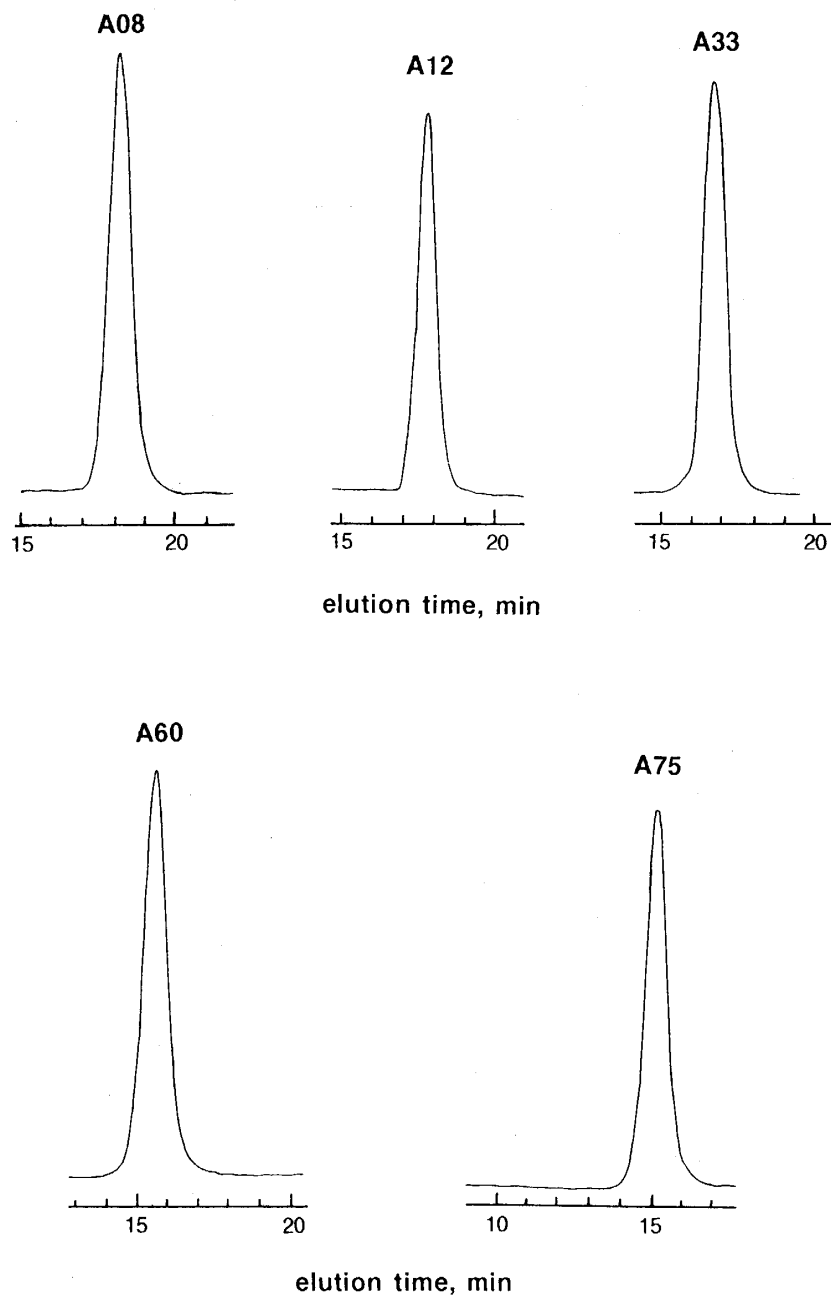


Fig. 2. GPC patterns for PMeOpSt samples.

Table 1 に示すように ≤ 1.10 となり、いずれの試料も分子量分布はかなり狭いものと思われる。

Table 1 の M_w は、光散乱測定によって求めたものである。合成した PMeOST は M_w が 8 万～15 万の 5 試料である。

(2) ポリ(*p*-メトキシスチレン)の非摂動鎖長の評価

Fig. 3 は 25℃ におけるベンゼン溶液での粘度の測定結果を示したものであるが、 $\eta_{sp}/c \sim c$ (η_{sp} , 比粘度) の Plot はいずれの試料についてもよい直線関係を示している。

Table 1. Molecular weights of PMeOSt samples.

| Sample code | M_w^a | M_w/M_n^b |
|-------------|---------|-------------|
| A08 | 79,000 | 1.08 |
| A12 | 118,000 | 1.05 |
| A33 | 331,000 | 1.04 |
| A60 | 588,000 | 1.09 |
| A75 | 755,000 | 1.11 |

^a Determined by LS.^b Calculated from GPC data.Huggins 式¹⁴⁾

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (2)$$

によれば、これらの直線の $c \rightarrow 0$ の切片からは固有粘度 $[\eta]$ が、また、直線の傾きからは、Huggins の定数 k' が求められる。温度を 25°C から 50°C まで変化させて粘度の測定を行い、各試料について得られた $[\eta]$ と k' の値を Table 2 に示した。

Table 2 のデータから 25°C、ベンゼン溶液中での PMeOSt の粘度式として、

$$[\eta] = 0.991 \times 10^{-4} M_w^{0.713}$$

が得られる。これは PSt-ベンゼン系について報告されている粘度式¹⁵⁾

$$[\eta] = 0.918 \times 10^{-4} M_w^{0.743}$$

にかなり近いものであり、ベンゼン溶液中での PMeOSt の鎖の広がり、PSt とあまり変わりなく、パラ位置のメトキシ基が分子鎖の広がり、あまり影響をもたないことを示している。

Table 2 のデータをみると、分子量の低い試料については 25°C~50°C の温度範囲では $[\eta]$ の値は殆ど変わっていない。分子量の高い試料については、温度の上昇と共に $[\eta]$ の値がわずかに減少する傾向があるように見えるが、これもむしろ誤差範囲内であり、25°C~50°C の温度範囲では $[\eta]$ の温度依存性は殆ど認められないという結果になった。 k' については、いずれの試料についても 0.4 前後の値が得られているが、これは、良溶媒中における標準的な値である。

良溶媒中での $[\eta]$ の測定値から非摂動鎖長を求める方法については、いくつかの関係式が導かれている⁶⁻⁸⁾。いずれの方法も基本的には遠距離相互作用の影響が鎖の広がりを膨張因子 α だけ大きくすると考え、 $\langle r^2 \rangle = \alpha^2 \langle r_0^2 \rangle$ あるいは $[\eta] = \alpha^3 [\eta]_0 = K_0 M_w^{1/2} \alpha^3$ の α に排除体積理論から導かれる式を適用して得られる関係式を用い、 $[\eta]$ の測定値の分子量依存性から $K_0 (= \Phi_0 \{ \langle r_0^2 \rangle / M_w \}^{3/2})$ を求めるというものである。 α にどのような理論式を用いるかによって異なる関係式が得られるが、例えば、Stockmayer, Fixman によるものとしては次

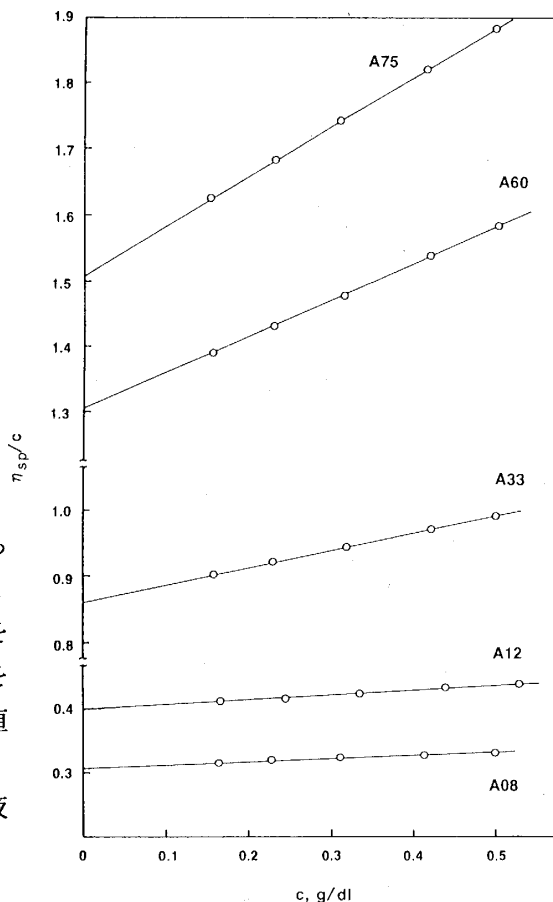
Fig. 3. Plots of η_{sp}/c vs. c for PMeOSt at 25°C.

Table 2. Intrinsic viscosities $[\eta]$ and Huggins constants k' for PMeOSt in benzene at various temperatures.

| Sample code M_w | A08 79,000 | A12 118,000 | A33 331,000 | A60 588,000 | A75 755,000 |
|----------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 25°C $[\eta]$ | 0.310±0.003 | 0.402±0.003 | 0.860±0.004 | 1.307±0.007 | 1.507±0.005 |
| 25°C k' | 0.442±0.085 | 0.408±0.042 | 0.362±0.013 | 0.315±0.014 | 0.336±0.009 |
| 30°C $[\eta]$ | 0.311±0.004 | 0.402±0.004 | 0.854±0.003 | 1.301±0.005 | 1.504±0.004 |
| 30°C k' | 0.388±0.086 | 0.418±0.054 | 0.377±0.013 | 0.329±0.012 | 0.337±0.007 |
| 35°C $[\eta]$ | 0.310±0.003 | 0.403±0.004 | 0.856±0.003 | 1.296±0.010 | 1.500±0.005 |
| 35°C k' | 0.416±0.059 | 0.400±0.055 | 0.379±0.013 | 0.336±0.021 | 0.341±0.009 |
| 40°C $[\eta]$ | 0.311±0.005 | 0.400±0.003 | 0.852±0.004 | 1.292±0.008 | 1.492±0.008 |
| 40°C k' | 0.414±0.089 | 0.422±0.047 | 0.386±0.018 | 0.340±0.018 | 0.355±0.015 |
| 45°C $[\eta]$ | 0.310±0.004 | 0.399±0.003 | 0.849±0.006 | 1.290±0.008 | 1.493±0.011 |
| 45°C k' | 0.416±0.086 | 0.455±0.039 | 0.406±0.027 | 0.350±0.020 | 0.356±0.021 |
| 50°C $[\eta]$ | 0.310±0.005 | 0.401±0.005 | 0.851±0.007 | 1.288±0.008 | 1.480±0.010 |
| 50°C k' | 0.468±0.094 | 0.404±0.070 | 0.400±0.032 | 0.354±0.018 | 0.379±0.012 |

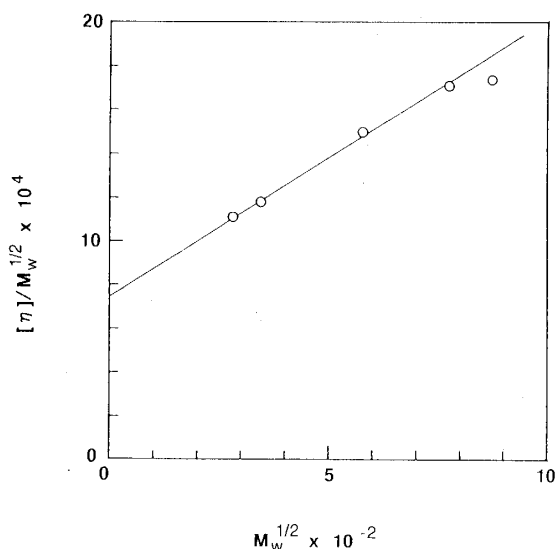


Fig. 4. Stockmayer-Fixman plot for PMeOSt at 25°C.

式が知られている⁷⁾.

$$[\eta]/M_w^{1/2} = K_\Theta + 0.51\Phi_0 B M_w^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 B は遠距離相互作用パラメーターで、 $B = \beta/M_0^2$ (β : 排除体積, M_0 : 鎖のセグメントの分子量) である. また、 $K_\Theta = \Phi_0 A^3$ で、 A は短距離相互作用パラメーターであり、 $A = \{\langle r_0^2 \rangle / M_w\}^{1/2}$, $\Phi_0 (= 2.68 \times 10^{23})^{16)}$ は非摂動状態における Flory 定数である. S-F 式その他、Kurata-Stockmayer 式⁶⁾, Berry⁸⁾ の式等が提案されているが、ここでは最も単純な形の S-F 式を用いて非摂動鎖長 $\{\langle r_0^2 \rangle / M_w\}^{1/2}$ を求めることにした.

Fig. 4 は、25°C における $[\eta]$ の測定値の S-F 式による plot を示したものである. 直線関係の切片から K_Θ が、また、直線の傾き

からは遠距離相互作用パラメーター B が得られるが、Table 3 に種々な温度における K_Θ と B の値、また、 K_Θ から求めた非摂動鎖長 $\{\langle r_0^2 \rangle / M_w\}^{1/2}$ の値を示した. 25°C から 55°C まで温度を変化させても、非摂動鎖長 $\{\langle r_0^2 \rangle / M_w\}^{1/2}$ の値は殆ど変化していない. B の値は温度と共に僅か増大する傾向のようにもみえるが、実験誤差範囲内でむしろ殆ど変化していないというべきであろう. 一般に、 Θ 温度付近で測定を行うときは、溶媒力の変化を反映して B には温度依存性がみられるが、本実験の場合、 B に殆ど温度依存性がみられないということは、25°C でベンゼンは PMeOSt に対してすでに十分によい良溶媒であるため、50°C まで温度を変えても溶媒力は殆ど変わらないということを示すものと思われる. なお、PMeOSt 分子鎖の非摂動鎖長については、以前、トルエン溶液の粘度測定から求めた Pizzoli らによる値 650×10^{-11} (cm) が報告されているが⁹⁾、今回の我々の測定値 653×10^{-11} と大体一致する値である.

Table 3. Short range and long range interaction parameters for PMeOSt.

| | 25°C | 30°C | 35°C | 40°C | 45°C | 50°C |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $K_{\theta} \times 10^4$ | 7.47 ± 0.23 | 7.55 ± 0.26 | 7.59 ± 0.27 | 7.58 ± 0.30 | 7.56 ± 0.27 | 7.61 ± 0.35 |
| $\{\langle r_0 \rangle^2 / M\}^{1/2} \times 10^{11}$ | 653 ± 7 | 656 ± 8 | 657 ± 8 | 656 ± 9 | 656 ± 8 | 657 ± 10 |
| $B \times 10^{27}$ | 0.922 ± 0.034 | 0.905 ± 0.036 | 0.898 ± 0.039 | 0.892 ± 0.043 | 0.890 ± 0.040 | 0.885 ± 0.049 |

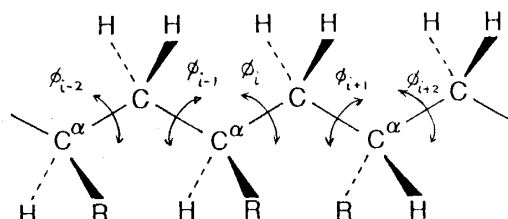
PSt: $R = C_6H_5$ PMeOSt: $R = p-C_6H_4OCH_3$

Fig. 5. A part of polymer chain.

高分子鎖のコンホメーションを“回転異性状態 (RIS)” モデルに基づいて計算する場合、得られる結果は非摂動鎖長に関しては特性比 $C_r = [\langle r_0^2 \rangle / nl^2]$ (n : 結合の数, l : 結合長) とその温度変化係数である。PSt に関しては, Yoon ら²⁾の研究があり, 主鎖の立体異性状態としては Trans ($\phi = 10^\circ$), Gauche ($\phi = 110^\circ$) の二つが優先するものとして, それぞれの統計重率を η および 1 とし, また, 2 次的相互作用を表わす統計重率 ω, ω' および ω'' を導入して計算を行っている。Fig. 5 にポリマー鎖の一部の形態を示した。 ω は $CH_2 \cdots CH_2$, ω' は $R \cdots CH_2$, ω'' は $R \cdots R$ の相互作用に関係するもので以下のように表わされる。

$$\omega \approx \omega' \approx 1.3 \exp(-E_\omega / RT)$$

$$\omega'' \approx 1.8 \exp(-E_{\omega''} / RT)$$

$$\eta \approx 0.8 \exp(-E_\eta / RT)$$

コンホメーションエネルギーとして, $E_\eta = -0.6$ kcal/mol, $E_\omega = 2.0$ kcal/mol, $E_{\omega''} = 2.4$ kcal/mol を用いると, アタクチック PSt について, $w_m = 0.3$ (meso の割合), $T = 300$ K のとき, $C_r = 12.23$ が得られている。PMeOSt のメトキシ基は主鎖から離れているため, 主鎖のコンホメーションに及ぼすメトキシ基の影響はかなり小さいと考えられる。PSt と PMeOSt の立体因子 $\sigma = \{\langle r_0^2 \rangle / \langle r_{0f}^2 \rangle\}^{1/2}$ はそれぞれ 2.39 および 2.30 という報告があり ($\langle r_{0f}^2 \rangle$ は自由回転鎖の場合の非摂動鎖長)¹⁷⁾, 二つのポリマーの主鎖のコンホメーションにはそれ程大きい差はないと考えられるので, 近似的には PSt についての計算結果を用いてもそれ程, 不当ではないと思われる。 C_r の計算値は $E_\eta, E_\omega, E_{\omega''}$ 等の値が変われば, 当然, 変動するが, 本研究で PMeOSt について求めた測定値 $C_r = 12.3 \pm 0.1$ は, 上の計算値にかなり近い。温度依存性について $d \ln \langle r_0^2 \rangle / dt = -1.32 \times 10^{-3}$ となり, 温度上昇と共に $\langle r_0^2 \rangle$ は極めてわずかながら減少傾向を示すという計算結果が報告されているが, これは実験の結果とは一致しない。なお, PSt および PSt 誘導体について, これまで知られている実験

結果は $\langle r^2 \rangle$ の温度依存性は極めて小さく、また殆どの場合 + の傾向を示すようである¹⁸⁻²³⁾。

なお、PMeOSt の双極子モーメントについても測定を進めており、その結果は次報で報告する予定である。

References

- 1) P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York, 1969.
- 2) D. Y. Yoon, P. R. Sundararajan, and P. J. Flory, *Macromolecules*, **8**, 776 (1975).
- 3) T. M. Birstein, A. A. Merkur'yeva, and A. N. Goryunov, *Polym. Sci., U.S.S.R.*, **25**, 143 (1983).
- 4) M. Shima, N. Yamaguchi, M. Sato, and E. Ogawa, *Sci. Rep. Tokyo Woman's Christian Univ.*, **36**, 819 (1985).
- 5) P. R. Sundararajan, *Macromolecules*, **19**, 415 (1986).
- 6) M. Kurata, W. H. Stockmayer, and A. Roig, *J. Chem. Phys.*, **33**, 151 (1960).
- 7) W. H. Stockmayer and F. Fixman, *J. Polym. Sci., Part C*, **1**, 137 (1961).
- 8) G. C. Berry, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1338 (1967).
- 9) G. Geccorulli, M. Pizzoli, and G. Stea, *Makromol. Chem.*, **142**, 153 (1971).
- 10) M. Shima and T. Masuzawa, *Sci. Rep. Tokyo Woman's Christian College*, **21**, 187 (1971).
- 11) M. V. Beylen, S. Bywater, G. Smets, M. Szwarc, and D. J. Worsfold, *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 87 (1988).
- 12) (a) M. Yamaguchi, M. Sato, and M. Shima, *Polym. J.*, **20**, 97 (1988).
(b) M. Sato, N. Yamaguchi, and M. Shima, *Polym. J.*, **23**, 735 (1991).
(c) M. Shima, M. Sato, and N. Yamaguchi, *Makromol. Chem.*, **192**, 531 (1991).
(d) M. Shima, M. Sato, M. Atsumi, and K. Hatada, *Polym. J.*, **26**, 579 (1994).
- 13) C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley & Sons Inc., New York, 1961.
- 14) M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
- 15) T. A. Orofino and F. Wenger, *J. Phys. Chem.*, **67**, 566 (1963).
- 16) C. W. Pyun and M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3838 (1965).
- 17) A. Kotera, K. Suzuki, T. Saito, H. Matsuda, T. Kamata, and Y. Hashino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 1192 (1966).
- 18) T. A. Orofino and J. W. Mickey, Jr., *J. Chem. Phys.*, **38**, 2512 (1963).
- 19) A. Ciferri, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 1089 (1964).
- 20) H. Inagaki, H. Suzuki, M. Fujii, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1718 (1966).
- 21) H. Inagaki, H. Suzuki, and M. Kurata, *J. Polym. Sci., Part C*, **15**, 409 (1966).
- 22) I. Noda, K. Mizutani, T. Kato, T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **3**, 787 (1970).
- 23) M. Pizzoli and G. Geccorulli, *Makromol. Chem.*, **144**, 263 (1973).

Synthesis of Monodisperse Poly(*p*-methoxystyrene) and Determination of the Unperturbed Chain Dimension

Miharu. ATSUMI, Mari. SATŌ, and Mikiko. SHIMA

Synopsis

Five samples of poly(*p*-methoxystyrene) (PMeOSt) having narrow-molecular weight-distribution were prepared by anionic polymerization in tetrahydrofuran using sec-butyllithium as the initiator. The weight average molecular weight M_w of the samples determined by light scattering measurements were $7.9\sim 75.5\times 10^4$. The molecular weight-dispersity index, M_w/M_n , (M_n , number average molecular weight), of each sample was determined by Gel permeation chromatography, which gave the values of $1.04\sim 1.11$.

The intrinsic viscosities were measured in benzene solution at several temperatures ranging from 25°C to 55°C. The unperturbed chain dimension $\{\langle r_0^2 \rangle / M_w\}^{1/2}$ were estimated by applying the Stockmayer-Fixman equation to the viscosity data. It was found that the value of $\{\langle r_0^2 \rangle / M_w\}^{1/2}$ is nearly independent on temperature, giving 653×10^{-11} cm at 25°C, and 657×10^{-11} cm at 55°C.

The characteristic ratio of PMeOSt chain, $C_r = \langle r_0^2 \rangle / nl^2$ (l , bond length; n , number of bond), was obtained as 12.3 ± 0.1 . It was found that the experimental value of C_r is reasonably in a good agreement with the calculate one obtained from conformational analysis based on the "rotational isomeric state" model.